Ueber

Abkömmlinge der Paranitrozimmtsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Viggo Beutner Drewsen

aus Kristiania.

München

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0093

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. A. Baeyer in München während des Sommers 1880 und des Winters 1880/1881 ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Unter den im Pflanzenreiche vorkommenden organischen Säuren spielen die sogenannten aromatischen Säuren eine besondere hervorragende Rolle.

Mitscherlich war der erste, welcher im Jahre 1834 durch Erhitzen der Benzoësäure mit Kalk das Benzol dargestellt und den Beweis geliefert hat, dass die Säure als eine Kohlensäureverbindung des betreffenden Kohlenwasserstoffs aufzufassen ist.

Mitscherlichs Scharfblick entging es nicht, dass diese Entdeckung von einer weittragenden Bedeutung werden würde, weil eine grosse Anzahl organischer Pflanzenstoffe in der innigsten Verbindung mit der Benzoësäure stehen.

Indessen blieb es der neueren Chemie vorbehalten die Frucht von Mitscherlichs Entdeckung einzuernten, und die Rolle, welche die aromatischen Substanzen in der Natur spielen, eingehender zu würdigen.

Besonders die letzten Jahre haben auf diesem Gebiete überraschende Ergebnisse geliefert; man hat nicht nur eine grosse Reihe von aromatischen Säuren, welche man bisher nur als Zersetzungsproducte von Pflanzenstoffen kannte, künstlich darzustellen gelernt, sondern man hat auch eine beträchtliche Anzahl werthvoller Naturproducte aus aromatischen Säuren

oder Abkömmlinge derselben künstlich nachgebildet. Ich erinnere hier nur an das Vanillin, den Aldehyd der Methylpratocatechusäure, und die in jüngster Zeit aufgefundene Ueberführung der Zimmtsäure in den Indigo.

Es haben diese Entdeckungen eine Bedeutung, welche weit über den Rahmen einer gewöhnlichen chemischen Untersuchung hinausgeht, weil abgesehen von dem Nutzen, welchen derartige Substanzen in materieller Beziehung mit sich bringen können, die Einsicht in die complicirten Vorgänge des lebenden Organismus erheblich gefördert wird Tritt dieses auch nicht gleich zu Tage, so ist es doch unzweifelhaft, dass man vor dem Versuche den Aufbau der Pflanze aus den unorganischen Materien zu erklären, zunächst die Bausteine kennen lernen muss, aus denen der lebendige Leib zusammengesetzt ist.

In dieser Beziehung verdient wohl die Zimmtsäure augenblicklich das grösste Interesse, weil sie nach Baeyer's Untersuchungen nicht allein durch die Chilolinbildung in naher Beziehung zu den Alkaloiden steht, sondern ebenso durch die Bildung von Körpern aus der Indigogruppe zu einem ständigen Bestandtheil der Eiweissubstanzen, dem Indol, in nahe Beziehung tritt.

Diese doppelte Rolle, welche die Zimmtsäure den genannten Körperklassen gegenüber spielt, erklärt sich durch die leichte Beweglichkeit und die eigenthümlichen Festigkeitsverhältnisse der in dieser Säure mit dem Benzol verbundenen fetten Gruppe.

Es kann dieser Umstand auch nicht auffallen, weil die Zimmtsäure nichts Anderes ist, als eine phenylirte Acrylsäure, und die Acrylsäure selbst zu

jener wunderbaren Klasse von Körpern gehört, welche einerseits durch die Leichtigkeit ihrer Umsetzungen ausgezeichnet ist, und andererseits durch die Zahl der Kohlenstoffatome, welche wir ebenso wie im Glycerin und der Milchsäure, auch in anderen im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden Fundamentalkörpern wiederfinden.

Die auffallende Bedeutung der Zahl 3 und 6 in Bezug auf die Anzahl der Kohlenstoffatome in der organischen Natur ist schon lange bekannt; und wenn wir auch keinen Grund dafür anzugeben wissen, wundert sich doch Niemand darüber, dass es keinen Zucker mit 7 Atomen Kohlenstoff und kein Benzol mit 8 Atomen giebt.

Um so wichtiger ist es daher, wenn es gelingt, diesen merkwürdigen Problemen etwas näher zu treten, wie dies in der That bei der letzten Untersuchung über die Zimmtsäure der Fall gewesen ist.

Baeyer hat gezeigt, dass wenn der Stickstoff in der Orthostellung in das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette eingreift, Indigokörper, bei der Verkettung mit dem dritten Abkömmlinge des Chinolins entstehen.

Für das Zustandekommen dieser Verkettung sind indessen noch gewisse Bedingungen nothwendig, und um vorauszusehen unter welchen Umständen eine solche Verkettung wirklich erfolgt, bedarf es eines eingehenderen Studiums der Festigkeitsverhältnisse dieser Seitenkette.

Bis vor Kurzem kannte man aus der Geschichte der Zimmtsäure fast nur das Verhalten der nicht substituirten Substanz, und man war daher mit Recht überrascht, zu finden, dass durch den Eintritt von

substituirenden Gruppen in das Benzol die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette in ganz erheblicher Weise modificirt werden. Je nachdem die Nitrogruppe in der Ortho-, Meta- oder Parastellung sich befindet, ist die Seitenkette entweder beweglicher oder unbeweglicher, als in der Zimmtsäure selbst.

Ja, dieser Einfluss geht so weit, dass unter Umständen bei den substituirten Säuren Reactionen im umgekehrten Sinne verlaufen, wie bei der nicht substituirten.

Die Aufgabe, welche ich mir gestellt habe, besteht nun darin, eine vergleichende Untersuchung auszuführen über die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette in der Paranitrozimmtsäure gegenüber der Orthonitrozimmtsäure und der Zimmtsäure selbst.

Man wird aus den nachfolgenden Resultaten zu dem Schlusse gelangen, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ohne directen Einfluss auf die Seitenkette bleibt, wie dies der Fall bei der Orthonitrozimmtsäure ist; dass dagegen die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette bedeutend von denen der Zimmtsäure abweichen und mehr der Orthonitrozimmtsäure entsprechen. Dagegen liefert die Paranitrozimmtsäure, wie es auch zu erwarten stand, keine ringförmigen auf innere Anhydridbildung beruhenden Gebilde, wie z. B. das Carbostyril oder die Indigokörper.

Auf Anregung des Herrn Prof. Baeyer unternahm ich deswegen die nähere Untersuchung der Paranitrozimmtsäure, und werde ich in folgender Darstellung in aller Kürze über meine Resultate berichten.

Um von diesen Vorgängen ein genaueres Bild entwerfen zu können, sei es mir gestattet zunächst die Thatsachen anzuführen, welche von früheren Forschern bei dem Studium der nicht nitrirten Zimmtsäure aufgefunden worden sind.

Erlenmeyer [1]) und Schmitt [2]) wiesen nach, dass die Zimmtsäure als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten ist, da die Säure durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi oder von freiem Brom in eine gesättigte Verbindung übergeht, nämlich in Phenylpropionsäure, respective Phenylbibrompropionsäure.

Erlenmeyer nahm deswegen an, dass die Zimmtsäure eine phenylirte Acrylsäure sei, und dass der Character der Acrylsäure in Bezug auf ihre Additionsfähigkeit durch den Eintritt des Phenyls nicht vermindert wird.

Später bestätigte Glaser [3]) in einer Reihe von Untersuchungen die Anschauung Erlenmeyer's.

Er wies nach, dass die mittelst Bromaddition zu der Zimmtsäure entstandene Phenylbibrompropionsäure beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung ein Molecül Bromwasserstoff abspaltet, ferner dass das Product aus zwei isomeren Säuren besteht, die er als α- und β-Monobromzimmtsäure bezeichnete.

Die eine von diesen isomeren Säuren, die β-Säure ist ziemlich unbeständiger Natur, indem sie beim Destilliren oder beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure vollständig in die α-Säure übergeführt wird.

---

1) Zeitschrift der Chemie 1863. 307.
2) Annalen der Chemie und Pharm. 127. 319.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 154. 137.

Durch nochmaliges Behandeln der α-Monobromzimmtsäure mit alkoholischer Kalilauge bei der Siedhitze gelang es ihm ein zweites und letztes Molecül Bromwasserstoff abzuspalten, und er erhielt auf diese Weise eine neue Säure, die er Phenylpropiolsäure nannte, weil sie zu der Phenylpropionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die Stearolsäure von Overbeck zu der Stearinsäure.

Diese Säure konnte unmöglich eine andere Zusammensetzung haben wie:

$$C_6 H_5 - C \equiv C - COOH.$$

In der That gelang es auch Glaser durch Bromaddition ein Product zu erhalten, das nach der Analyse 2 Molecülen Brom enthält.

Demnach wäre die Zimmtsäure eine Phenylacrylsäure:

$$C_6 H_5 - CH = CH - COOH$$

was nachher auf das Glänzendste bestätigt würde durch die schöne Synthese dieser Säure von Perkin[1]) mittelst Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid.

Nachdem es Glaser gelungen war nachzuweisen, dass die Säuren mit einfacher, zweifacher und dreifacher Bindung in der Seitenkette sich auseinander darstellen und ableiten lassen, wurde er dazu veranlasst, seine Untersuchung auch auf die Kohlenwasserstoffe der betreffenden Säuren auszudehnen, um zu ermitteln, ob auch auf diesem Gebiete dieselbe Regelmässigkeit stattfände, wie bei den Säuren.

Er kam auch sehr rasch zum Ziele, indem er durch Erhitzen der Phenylpropiolsäure mit Wasser unter Druck ein Molecül CO_2 abspaltete und auf

1) Journ. Chem. Soc. London 1877. II 660.

diese Art das bis dahin unbekannte Phenylacetylen oder Acetenylbenzol darstellte.

Das Phenylacetylen erwies sich als dem Acetylen der fetten Reihe vollständig analog, indem es dieselben charakteristischen Metallverbindungen gab, die durch Säuren wieder in die Componenten zerlegt werden.

Man hat also:

Säuren:

Hydrozimmtsäure $= C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOH$
Zimmtsäure $= C_5H_5 - CH = CH - COOH$
Phenylpropiolsäure $= C_5H_5 - C \equiv C - COOH$

Kohlenwasserstoffe:

Aethylbenzol $= C_6H_5 - CH_2 - CH_3$
Styrol $= C_6H_5 - CH = CH_2$
Phenylacetylen $= C_6H_5 - C \equiv CH.$

Im Laufe seiner Untersuchungen über die Additionsproducte der unterchlorigen Säure zu der Zimmtsäure, deren ausführlichere Beschreibung mich zu weit führen würde, fand Glaser [1]), dass die freie Phenyloxyacrylsäure sehr unbeständiger Natur ist, indem sie sich ziemlich rasch in CO_2 und einen Körper zerlegte, den Glaser für ein Oxystyrol hielt, weil er aus der Oxyacrylsäure entstanden war und die Zusammensetzung des Styrols + O zeigte.

Später wiesen Baeyer und Erlenmeyer [2]) nach, dass das sogenannte Oxystyrol nichts anderes ist, als das Phenyläthylaldehyd, indem es alle Aldehydreactionen zeigte und mittelst Silberoxyd zu Phenyl-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 147. 78.
2) Berichte d. deut. chem. Gesells. XIII. 905.

essigsäure oxydirt wurde, dass also bei dem Entstehen aus der Phenyloxyacrylsäure eine Umlagerung angenommen werden muss.

Von weit grösserem Interesse für die Wissenschaft, wie die Zimmtsäure selbst ist die Orthonitrozimmtsäure und deren Derivaten

Die Nitrozimmtsäure wurde zuerst von Mitscherlich[1]) dargestellt und später von Kopp[2]) und Chiozza[3]) untersucht.

Chiozza wies nach, dass aus der Nitrozimmtsäure, die damals als nur eine Säure betrachtet wurde, beim Kochen mit wässerigem Schwefelammonium ein indifferenter Körper entsteht, den er mit dem Namen Carbostyril bezeichnete.

Dieses Carbostyril ist bekanntlich das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure.

Glaser und Buchanan[4]) führten die Nitrirungsversuche an der Hydrozimmtsäure aus. Sie fanden, dass bei der Reduction des erhaltenen Productes ein ähnlicher indifferenter Körper entsteht, wie bei der Nitrozimmtsäure und nannte ihn deswegen Hydrocarbostyril.

Das Hydrocarbostyril ist in der neuesten Zeit zu hoher Bedeutung gelangt, indem es Baeyer[5]) gelang vom Hydrocarbostyril ausgehend das Chinolin darzustellen und dadurch die Constitution dieses merkwürdigen Körpers, des bekannten Spaltungs-

1) Ann. chem. phys. (1841) IV 73, VII 5.
2) Gmelins Handbuch VI 654.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86. 260.
4) Zeitschrift der Chemie 1869.
5) Berichte XII 1320.

products mehrerer Alkaloide, das in der Zukunftschemie voraussichtlich eine hervorragende Rolle spielen wird, mit grosser Sicherheit festzustellen.

Baeyer fand, dass das Hydrocarbostyril oder Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors unterworfen in einen schwach basischen, chlorhaltigen Körper überging. Dieser Körper verlor beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 240° alles Chlor und ging in Chinolin über, war also als ein Dichlorchinolin zu betrachten.

Damit war die nahe Beziehung des Chinolins zu der Zimmtsäure erwiesen.

Von nicht weniger Interesse ist die Verwandtschaft der Körper der Indigoreihe zu den Abkömmlingen der Zimmtsäure. Schon im Jahre 1845 wiesen Blyth und Hofmann[1]) in einer Arbeit „über das Styrol und seine Zersetzungsproducte" darauf hin, dass das dem von ihnen untersuchten Nitrostyrol entsprechende Amidostyrol durch Oxydationsmitteln wahrscheinlich Verbindungen der Indigoreihe, vielleicht Isatin, liefern würde.

Der erste in dieser Richtung gelunge Versuch ist die Synthese des Indols von Baeyer und Emmerling[2]) aus der Nitrozimmtsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat und Eisenfeilspänen.

Elf Jahre später unterwarf Baeyer[3]) die Orthonitrozimmtsäure einem genauen Studium.

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. 53, 303.
2) Berichte II. 680.
3) Berichte XIII. 2254.

Er fand, dass die Orthonitrozimmtsäure, analog der nicht nitrirten Säure, im Stande ist, direct ein Molecul Brom zu fixiren.

Dagegen zeigte sich ein grosser Unterschied in dem Verhalten des Bromides zu dem der Zimmtsäure. Wie oben erwähnt erhielt Glaser aus dem Zimmtsäuredebromid beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zuerst zwei monosubstituirte Zimmtsäuren, die derselben Behandlung zum zweiten Male unterworfen in Phenylpropiolsäure übergingen. Bei dem Orthonitrozimmtsäuredibromid ging die Ueberführung in die entsprechende Propiolsäure ohne Zwischenstufe vor sich.

Die Orthonitropropiolsäure zeigte ferner das merkwürdige Verhalten mit Alkalien oder alkalische Erden behandelt quantitativ in Isatin und bei gleichzeitiger Einwirkung eines gelinden Reductionsmittel z. B. Traubenzucker in Indigo überzugehen.

Schon früher war es Baeyer gelungen, Indigo aus Isatinchlorid künstlich darzustellen. Diese Methode war aber nur von wissenschaftlichem Werthe wegen der Kostspieligkeit der nothwendigen Reagentien.

Die vorhin erwähnte Methode dagegen giebt eine so gute Ausbeute und ist mit verhältnissmässig so geringen Kosten verbunden, dass auf diese Weise hoffentlich in nächster Zukunft Indigo fabrikmässig dargestellt werden kann.

Aus der Orthonitrophenylpropiolsäure stellte Baeyer ferner durch Kochen mit Wasser das Orthonitrophenylacetylen dar, das wie die nicht nitrirte Verbindung mit ammoniakalischer Kupferchlorür — und Silbernitratlösung Metallverbindungen giebt.

Ich fand im Laufe meiner Untersuchung, dass die Paranitrozimmtsäure in vielen Reactionen mit der Orthosäure übereinstimmt.

So giebt die Parasäure mit Brom ein Additionsproduct, das schon beim Behandeln mit wässerigen Alkalien in die entsprechende Propiolsäure übergeht Ebensowenig wie bei der Darstellung der Orthonitropropiolsäure wurde hier die Bildung von Zwischengliedern beobachtet.

Ganz analog der Orthosäure entsteht durch Erhitzen der Paranitrophenylpropiolsäure in Einschliessröhren oder beim blossen Kochen mit Wasser reichliche Mengen eines Acetylens, das Metallverbindungen giebt, die denjenigen des Orthonitrophenylacetylens zum Verwechseln ähnlich aussehen.

Der grösste Unterschied zwischen den beiden Nitrosäuren besteht darin, dass die Nitrogruppe bei der Parasäure von viel beständigerem Character ist; nirgends wurde ein dem Uebergang in die Indigoreihe entsprechendes Verhalten bei der Parasäure beobachtet. Wohl erlitt die Paranitrophenylpropiolsäure bei längerem Behandeln mit Alkalien eine Veränderung unter Braunfärbung. Diese Veränderung war aber nur diejenige, die bei den meisten Nitroderivaten der aromatischen Verbindungen unter der Einwirkung von Alkalien stattfindet, nämlich die Umwandlung der Nitrogruppe in die entsprechende Azogruppe.

Vergleicht man jetzt das Verhalten der zwei Nitrozimmtsäuren mit dem der Zimmtsäure, so zeigt sich, dass durch Eintritt der Nitrogruppe in die Ortho- und Parastellung des Benzolkerns, die Fähigkeit, die ungesättigten Verwandschaften der Seiten-

kette zu sättigen oder die doppelte Bindung in eine einfache überzuführen bedeutend abgeschwächt ist.

Dieses Verhalten kommt deutlich zum Vorschein bei der Addition von Brom zu den Nitrozimmtsäuren; die Reaction geht zwar in beiden Fällen sehr leicht und quantitativ von Statten.

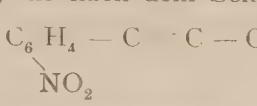
Jedoch ist zu bemerken, dass die Anlagerung des Broms bei der Parasäure nur von unbedeutender Wärmeentwicklung begleitet ist, welche in der Regel als Mass für die Stärke der Reaction gilt. Dass das Brom viel weniger festgebunden ist, geht ferner aus dem Umstand hervor, dass es in Form von Bromwasserstoff mit der grössten Leichtigkeit wieder aus der Verbindung hinausgeschafft werden kann.

Dieses gelingt, wie oben angeführt, nur theilweise bei der nicht nitrirten Säure. Man muss in jenem Falle um gute Ausbeute an Phenylpropiolsäure zu erzielen die Reaction in zwei Phasen verlaufen lassen und in beiden Phasen die kräftigsten Reagentien in Verbindung mit Wärmezufuhr anwenden.

Bei den Nitrosäuren wird das Brom schon mittelst einer mässig concentrirten wässerigen Natronlauge vollständig eliminirt.

Auch eine andere Erscheinung, die bei der Parasäure beobachtet wurde, spricht für eine weniger feste Bindung, nämlich das merkwürdige Verhalten, dass aus der dibromirten Säure durch wässerige Alkalien das Brom als solches vollständig, wenn auch in sehr untergeordneter Menge, und nicht in Verbindung mit Wasserstoff austritt, und die ursprüngliche Nitrozimmtsäure wieder entsteht.

Die weniger kräftige Neigung sich mit Brom zu verbinden, die bei der Ortho- und Paranitrozimmtsäure beobachtet werden konnte, tritt auch bei der Paranitrophenylpropiolsäure sehr deutlich hervor. Diese Säure, die nach dem Schema:



zusammengesetzt ist, besitzt gerade wie die nicht nitrirte Säure eine dreifache Bindung oder vier ungesättigte Affinitäten. Demnach wäre zu erwarten, dass sie, analog der Glaser'schen Säure, zwei Molecüle Brom addire.

Es gelingt aber in keinem Falle mehr wie ein Molecül einzuführen, so dass die Säure statt in eine viermal substituirte Phenylpropionsäure in eine zweimal substituirte Zimmtsäure übergeht. Die Paranitropropiolsäure wurde sowohl als freie Säure wie als Aether sehr lange Zeit der Einwirkung des Broms ausgesetzt; in beiden Fällen resultirte aber die oben erwähnte Säure, respective deren Aether. Ein ähnliches Verhalten ist noch nicht über die Orthonitrophenylpropiolsäure bekannt geworden. Voraussichtlich wird sie sich aber analog verhalten, weil sie in den meisten bekannten Fällen mit der Parasäure Uebereinstimmung zeigt.

Die zwei isomeren Nitrosäuren und deren Derivate sind im Allgemeinen ziemlich beständige Körper; besonders die Paraverbindungen zeichnen sich durch eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit aus.

Doch nimmt die Beständigkeit in demselben Verhältnisse ab, wie die Zahl der freien Affinitäten zunimmt.

So lässt sich z. B. die Hydrozimmtsäure, in der keine doppelte Bindung vorkommt, mit grosser Leichtigkeit zweimal nitriren.

Versucht man dasselbe bei der Paranitrozimmtsäure, so entsteht bei den energischen Mitteln, die man für eine zweifache Nitrirung anwenden muss, ausschliesslich Paranitrobenzoesäure.

Bei der Paranitrophenylpropiolsäure geht diese Zerstörung der Seitenkette mit der grössten Leichtigkeit vor sich.

Ueberhaupt zeigt die Paranitrophenylpropiolsäure grosse Geneigtheit unter Kohlensäureentwicklung die Seitenkette abzukürzen. Gewöhnlich entsteht hierbei das Paranitrophenylacetylen; concentrirte Schwefelsäure veranlasste aber eine andere Veränderung. Es spaltete sich CO_2 ab und trat H_2O ein, indem zu gleicher Zeit eine interessante Umwandlung stattfand. Das resultirende Product war Paranitroacetophenon. In Analogie mit dem Entstehen des Phenylaethylaldehyds aus der Phenyloxyacrylsäure hätte man hier vielleicht das Paranitrophenylaethylaldehyd erwarten sollen.

Wie Glaser in seiner Abhandlung bemerkt, zeigt das Kohlenstoffatom, das mit der Carboxylgruppe in Verbindung steht und mit den drei anderen Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, eine deutliche Tendenz mit anderen Elementen in Verbindung zu treten.

Wenigstens lässt sich nach dieser Ansicht das leichte Abspalten von Kohlensäure erklären, das bei allen dreien bis jetzt bekannten Phenylpropiolsäuren stattfindet.

Paranitrozimmtsäure.

Beim Nitriren der Zimmtsäure befolgte ich die Methode von Beilstein und Kuhlberg [1]).

1 Theil Zimmtsäure wurde in kleinen Portionen in 5 Theilen gut gekühlte Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Anfangs löst sich die Zimmtsäure in der Salpetersäure auf, zuletzt aber nimmt die ganze Flüssigkeit eine breiformige Consistenz an. Die Operation lässt sich in ziemlich kurzer Zeit vollenden, wodurch die Temperatur bei 30° steigt, was aber von keinem nachtheiligen Einfluss zu sein scheint.

Die Reactionsmasse wurde dann auf Schnee gegossen, und die ausgefällte Säure mit Wasser gewaschen. Das Product besteht aus ohngefähr gleichen Theilen Ortho- und Paranitrozimmtsäure. Zur Trennung wurde die gut getrocknete Substanz in 8 Th. absolutem Alkohol suspendirt und ein rascher Salzsäurestrom durchgeleitet. Der Alkohol erhitzt sich bis zum Sieden und nach einer Stunde ist alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich der Paraaether in schönen gelblich-weissen Nadeln ab. Der Aether wird zum Zweck der Reingewinnung entweder aus heissem Alkohol oder noch besser aus Eisessig umkrystallisirt.

So gereinigt schmolz der Aether bei 138—139°.

Um den Aether zu verseifen, wurde ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser angewandt, weil Alkalien die Nitrogruppe angreifen. Die Verseifung geht sehr

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 163. 121.

glatt vor sich und kann in kurzer Zeit vollzogen werden.

Auf diese Art wird die Paranitrozimmtsäure sogleich rein erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 288° gefunden. Tieman giebt ihn zu 286°, Beilstein und Kuhlberg zu 265° an. Die letzten Forscher haben demnach eine unreine Säure unter den Händen gehabt. Seitdem Baeyer nachgewiesen hat, dass die Orthonitrozimmtsäure beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht blau färbt, ist ein Mittel geboten, das Vorhandensein von kleinen Mengen Orthosäure bei der Paranitrozimmtsäure zu constatiren.

Die Paranitrozimmtsäure besitzt nach Beilstein und Kuhlberg die Zusammensetzung:

$$C_6 H_4 (NO_2) . CH = CH - COOH.$$

Paranitrozimmtsäuredibromid.

Bringt man fein gepulverte Paranitrozimmtsäure mit gasförmigem oder flüssigem Brom zusammen, so tritt ein Molecül Brom in die Seitenkette hinein.

Das bei dem Bromiren der Orthonitrozimmtsäure beobachtete merkwürdige Verhalten, das der Einfluss des Sonnenlichts eine Gewichtszunahme verhindert, wurde bei der Parasäure nicht bemerkt. Das Bromiren geht selbst mit flüssigem Brom ruhig und mit geringer Wärmeentwicklung verbunden vor sich, schmierige Nebenproducte entstehen nur in sehr untergeordneter Menge.

Einmal als Eisessig umkrystallisirt ist die Substanz gleich rein. 0,2229 gr gaben 0,2358 gr Ag Br.

Daraus berechnet sich 45,20% Br. Die Formel

$$\begin{matrix} C_6\,H_4 \\ NO_2 \end{matrix} - CH\,Br - CH\,Br - COOH$$

verlangt 45,33% Br.

Die Säure ist einigermassen leicht löslich in Wasser, jedoch verträgt sie kein längeres Kochen, indem sie sich dabei zersetzt und einen acetylenähnlichen Geruch entwickelt.

In Alkohol und Aether löst sie sich leicht, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in Benzol und kaum in Ligroin.

Aus Eisessig krystallisirt sie in gut ausgebildeten rhombischen Prismen mit brachydiagonalen Flächen. Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft undurchsichtig. Der Schmelzpunkt lag bei 217—218°.

Das Kalksalz krystallisirt aus kaltem Wasser in kreuzweise durchwachsenen Nadeln.

0,5862 gr lufttrocknes Salz verloren über SO_3 im Vacuum 0,1023 gr und bei 110° 0,0084 gr H_2O.

0,4755 bei 110° getrocknet gaben 0,0871 gr $CaSO_4$.

$[C_9\,H_6\,Br_2\,(NO_2)\,O_2]_2\,Ca$	verlangt	5,38% Ca
	gefunden	5,39% „
$9^1/_2\,H_2O$	verlangt	18,67% H_2O
	gefunden	18,88% „

Das Barytsalz krystallisirt aus der kalten wässerigen Lösung in schön ausgebildeten klinorhombischen Prismen. Schnell aus der Natriumsalzlösung mittelst $BaCl_2$ ausgefällt bildet es seidenglänzende Fäden. Es ist im kalten Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Alkalien dagegen schwer und fällt beim Uebersättigen mit Natronlauge in schimmernden Blättchen aus.

Sämmtliche Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Lässt man das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge stehen, so löst es sich darin auf, indem sich die Flüssigkeit zu gleicher Zeit schwach braun färbt. Versetzt man, wenn Alles in Lösung gegangen ist, die Flüssigkeit mit einer Säure, so werden weisse Flocken ausgefällt, die sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von zwei Körpern erwies. Beim Behandeln der abfiltrirten und getrockneten Flocken mit Aether ging das Meiste in Lösung; doch blieb ein nicht unbeträchtlicher Theil ungelöst zurück. Der Rückstand war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirte aus heissem Eisessig in schönen Blättchen, die den Schmelzpunkt 288° zeigten und sich in jeder Beziehung der Paranitrozimmtsäure analog verhielten.

Die aetherische Lösung enthielt Paranitrophenylpropiolsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 198°, der des Aethylaethers, durch Aetherificirung der Säure mittelst Alkohol und Salzsäure erhalten, bei 126°, ferner zeigte die Substanz die für die Paranitrophenylpropiolsäure characteristische leichte Ueberführbarkeit in Paranitrophenylacetylen.

Das Dibromid wurde also mit wässerigen Alkalien einerseits in die entsprechende Phenylpropiolsäure umgewandelt, anderseits wurde die ursprüngliche Paranitrozimmtsäure regenerirt.

Mit alkoholischer Kalilauge behandelt ging das Dibromid quantitativ in Paranitrophenylpropiolsäure über.

Dibromid des Paranitrozimmtsäureaethylaethers.

Um den Aether zu erhalten, versuchte ich die Säure nach der gewöhnlichen Methode mittelst Salzsäuregas und Alkohol zu aetherificiren. Obwohl ich die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Säure sehr lange Zeit stehen liess, erhielt ich doch keine Ausbeute an Aether.

Ich brachte dann den Paranitrozimmtsäureaethylaether mit Brom zusammen und fand, dass die Bromaddition eben so glatt vor sich geht, wie bei der freien Säure.

Der Paranitrozimmtsäureaethylaether wurde fein gepulvert mit Brom zerrieben. Anfangs löst er sich auf, bald tritt aber die Reaction ein, wobei die ganze Masse krystallinisch erstarrte.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Broms wurde der Aether aus Alkohol umkrystallisirt. Es gelang aber nicht trotz wiederholtem Umkrystallisiren einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Er variirte immer zwischen 113—116 °.

Die Analyse ergab auch, dass die Substanz nicht die erwünschte Reinheit erlangt hatte.

0,1674 gr gaben 0,1620 gr Ag Br, entsprechend 41,19 % Br.

Die Formel

$$C_6 H_4 (NO_2) - CH\,Br - CH\,Br - COOC_2 H_5$$

verlangt 41,99 % Br.

Der Aether ist leicht löslich in heissem Alkohol, woraus er beim Erkalten in klinorhombische Prismen auskrystallisirt, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und schwer löslich in Ligroin.

Es gelang mir auch nicht durch Verseifen des Aethers die entsprechende Säure zu erhalten, es resultirte immer eine bromärmere Säure, die um so weniger Brom enthielt, je länger die Verseifung gedauert hatte

Paranitrophenylpropiolsäure.

Bei der Darstellung der Paranitrophenylpropiolsäure fand ich, dass das folgende Verfahren die reichlichste Ausbeute gab.

Das umkrystallisirte Bromid des Paranitrozimmtsäureaethylaethers wurde in kochendem absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge portionenweise zugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die nach dem jedesmaligen Zusatze auftretende, aber sogleich wieder verschwindende alkalische Reaction dauernd blieb, wobei sich Bromkalium und paranitrophenylpropiolsaures Kali in so reichlicher Menge, als weisses Pulver ausschied, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte.

Der Endpunkt der Reaction gab sich auch deutlich daran kund, dass die Farbe der Flüssigkeit von schwach gelblich in schmutzig braun umschlug. Ein weiterer Zusatz von Kalilauge oder längeres Kochen erwies sich schädlich, indem sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte in Folge von gebildeten Azoverbindungen.

Zweckmässig wurde die Operation unterbrochen, sobald der Farbenwechsel eintrat. Die Flüssigkeit

wurde schnell mit viel Wasser verdünnt und die abgeschiedenen Flocken von unzersetztem Aether abfiltrirt. Obwohl die Paranitrophenylpropiolsäure in verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich ist, bekam ich doch die beste Ausbeute, wenn die Säure gleich ausgefällt wurde, weil beim Verjagen des Alkohols grössere Mengen der Säure sich zersetzten in Folge der Bildung von Paranitrophenylacetylen, das sich in so grossen Quantitäten verflüchtigte, dass die entweichenden Dämpfe einen beinahe betäubenden Geruch besassen.

Um die Säure ganz rein zu erhalten, wurde sie in den Aethylaether verwandelt, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte.

Die aus dem Aether gewonnene Säure schmolz bei 198° unter Braunfärbung und plötzlicher Gasentwicklung, so dass die Substanz aus dem Capillarröhrchen hinausgedrängt wurde.

Die Analyse ergab:

I. 0,2118 gr gaben 0,4390 gr CO_2
— — 0,0671 gr H_2O

II. 0,2024 gr gaben 0,4173 gr CO_2
— — 0,0565 gr H_2O

Gefunden		Berechnet für $C_6H_4 - C \equiv C - COOH$ NO_2
I.	II.	
C = 56,53%	C = 56,23%	C = 56,54%
H = 3,51%	H = 3,06%	H = 2,62%

Die Paranitrophenylpropiolsäure entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4(NO_2) - CH\,Br - CH\,Br - COOH + 2\,Ka\,OH = C_6 H_4(NO_2) - C \equiv C - COOH + 2\,Ka\,Br + 2\,H_2 O.$$

Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Wasser. Aus Alkohol krystallisirt sie in Nadeln, die sich fettig anfühlen und beim Auspressen zwischen Filtrirpapier an diesem leicht anhaften.

Das Silbersalz ist ein im Wasser schwer lösliches, amorphes, schwach gelbliches Pulver, das sich im Lichte nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen verpufft es heftig und mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht zersetzt es sich unter Feuererscheinung.

0,2195 gr gaben 0,1064 gr Ag Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_6 H_4(NO_2) - C \equiv C - COO\,Ag$
35,48% Ag	36,24 % Ag.

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln.

Das Barytsalz bildet im Wasser schwer lösliche Nadeln.

Sowohl das Kalk- wie das Barytsalz verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Paranitrophenylpropiolsäureaethylaether.

Krystallisirt man die Propiolsäure aus Alkohol um, so findet man, dass der Schmelzpunkt um mehrere Grade gefallen ist.

Dieses rührt nicht von Verunreinigungen her, sondern von der Neigung der Propiolsäure sich zu aetherificiren. Sehr leicht und schnell geht die Aetherification vor sich, wenn man Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure leitet.

Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet beim Erkalten die Hauptmenge des Aethers in langen flachen Nadeln ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Aether rein.

Der Schmelzpunkt liegt bei 126°.

Die Analyse ergab:

0,1825 gr gaben 0,4034 gr CO_2

— — — 0,0728 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - COOC_2H_5$
C = 60,28	C = 60,27
H = 4,43	H = 4,11.

Dibromid der Paranitrophenylpropiolsäure.

Bringt man die Phenylpropiolsäure in eine Atmosphäre von Brom, so findet Absorption statt; die weichen Krystalle werden hart und spröde.

Das Brom lässt man zweckmässig 24 Stunden einwirken, verjagt dann den Ueberschuss und krystallisirt die schwach gelbe Substanz aus wenig heissem Eisessig um.

Die Säure schmilzt bei 179—180, fängt jedoch schon bei 176° an zu erweichen.

0,1743 gr gaben 0,1858 gr Ag Br

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NO_2) - CBr = CBr - COOH$
45,36 % Br	45,58 % Br.

Wie die Analyse ergiebt wird zum Gegensatz von der nicht nitrirten Säure nur ein Molecül Brom addirt, ein Beweis, dass bei der Parasäure die Fähigkeit, die ungesättigten Affinitäten in der Seitenkette zu sättigen, bedeutend abgeschwächt ist.

Die Paranitrozimmtsäure zeigt ohngefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die Paranitrophenyldibrompropionsäure.

Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und kaum in Ligroin.

Aus der Lösung in Benzol wird sie durch Zusatz von Ligroin in weissen Flocken gefällt, die bald krystallinische Structur annehmen.

Dibromid des Paranitrophenylpropiolsäureaethylaether.

Behandelt man den Aethylaether der Paranitrophenylpropiolsäure auf dieselbe Art mit Bromdampf, so findet ebenfalls Absorption statt, indem auch hier der Säure analog ein Molecül Brom sich anlagert.

Der Aether schmilzt unter Einwirkung des Broms, wird aber beim Verjagen des Ueberschusses wieder fest.

Aus Alkohol umkrystallisirt lässt er sich leicht rein erhalten.

0,1696 gaben 0,1691 gr Ag Br.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CBr=CBr-COOC_2H_5$
42,42 % Br	42,22 % Br.

Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 85—86°.

Wie die Paranitrophenyldibrompropionsäure und die Paranitrodibromzimmtsäure ähneln sich auch die entsprechenden Aether in ihrem Löslichkeitsverhältniss.

Der Aether der Paranitrodibromzimmtsäure ist in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Ligroin dagegen schwer.

Paranitrophenylacetylen.

Schon bei der Darstellung der Paranitropropiolsäure fiel es auf, dass das Filtrat von der Säure beim Eindampfen einen intensiven, angenehm aromatischen Geruch verbreitete. Der Geruch rührte von etwas im Filtrate enthaltener Paranitrophenylpropiolsäure her, die sich beim Kochen in Paranitrophenylacetylen und Kohlensäure zerlegte.

Erhitzt man die Säure mit Wasser in Einschliessröhren auf 140°, so finden sich die Röhren nach dem Erkalten mit zolllangen Nadeln von Paranitroacetylen erfüllt. Beim Oeffnen entweicht reine Kohlensäure.

Es zeigte sich jedoch, dass das Erhitzen über 100° durchaus nicht nothwendig ist, indem die Paranitrophenylpropiolsäure schon beim Kochen mit Wasser quantitativ in Acetylen und Kohlensäure gespaltet wird.

Das Acetylen lässt sich bequem mittelst Wasserdampf destilliren.

I. 0,2704 gr gaben 0,6445 gr CO_2
— — — 0,0916 gr H_2O.

II. 0,2264 gr gaben 0,5416 gr CO_2
— — — 0,0760 gr H_2O.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_4 - C \equiv CH$ NO_2
I.	II.	
C = 65,00 %	C = 65,24	C = 65,30
H = 3,76 %	H = 3,72	H = 3,40.

Die Krystalle des Paranitrophenylacetylen schmelzen bei 152° und färben sich im Lichte bräunlich.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Paranitroacetylen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man eine schöne ziegelrothe Fällung von Acetylenkupfer, das beim Erhitzen ziemlich heftig verpufft.

Ein Versuch, eine dem Glaser'schen Diacetylphenyl analoge Verbindung beim Schütteln von in Ammoniak suspendirten Acetylenkupfer mit Luft zu erhalten, führte zu keinem Resultate Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gab das Paranitroacetylen eine gelblich weisse Fällung von Acetylensilber, das ebenfalls explosiv ist. Es verhält sich demnach dem Acetylen von Glaser ziemlich analog.

Das Paranitroacetylen ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer dagegen in Ligroin.

Auch in heissem Wasser löst es sich in beträchtlicher Menge und krystallisirt daraus in feinen weissen Nadeln.

Der Paranitroacetylengeruch erinnert stark an den des Zimmts.

Paranitroacetophenon.

Die Paranitrophenylpropiolsäure zeigt sich ziemlich beständig gegen concentrirte Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich darin auf und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Erwärmt man aber bis 100°, so findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, indem sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus der Flüssigkeit eine braune Masse ab, die wenig einladend aussieht. Die von unzersetzter Propiolsäure durch Waschen mit Sodalösung befreite Masse wurde getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Hauptmenge löste sich mit hellgelber Farbe und die harzigen schmutzigen Nebenproducte blieben zurück.

Aus dem Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt bildet die Substanz gelbe Krystalle. Um den letzten Rest von fremden Substanzen zu entfernen, ist es nothwendig den Körper aus heissem Wasser umzukrystallisiren. So gereinigt bildet er schwach gelbgefärbte Prismen, die den Schmelzpunkt 80 — 81° zeigen.

Besser als concentrirte Schwefelsäure erwies sich ein Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser zur Darstellung der Substanz. Ich erhielt mit dem Gemisch bei 50% der theoretischen Ausbeute.

Der Körper zeigte sowohl gegen Säuren, wie gegen Basen ein indifferentes Verhalten, indem er sich in keinem von Beiden auflöste.

Ich vermuthete deswegen zuerst, dass sich wieder das Paranitroacetylen gebildet hatte. Der Körper gab aber mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Fällung.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer Verbindung von Acetylen mit ein Molecül Wasser.

0,2281 gr gaben 0,4875 gr CO_2
— — 0,0910 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für
	$\begin{matrix} Ca\,H_4 \\ NO_2 \end{matrix} - C - CH + H_2\,O$
C = 58,28 %	C = 58,18 %
H = 4,47 %	H = 4,25 %.

Um die Constitution des Körpers zu ermitteln, wurde er mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht.

Es erfolgte aber keine Einwirkung, ebensowenig gelang es mittelst Acetylchlorid einen Acetylrest einzuführen.

Demnach enthält der Körper keine Hydroxylgruppe. Es blieben daher nur noch drei Möglichkeiten. Entweder konnte er Paranitrophenylaethylaldehyd oder eine Glucidverbindung oder das Paranitroacetophenon sein.

Der erste Körper hätte frisch gefälltes Silberoxyd reduciren und in Paranitrophenylessigsäure übergehen müssen. Es trat aber selbst nach mehrstündigem Kochen keine Reduction ein, und der aus dem heissen Filtrat auskrystallisirende Körper erwies sich als unveränderte Substanz.

Wäre es dagegen eine Glucidverbindung gewesen, so hätte er mit concentrirter Salzsäure ein Additionsproduct geben müssen; da aber auch in diesem Falle keine Einwirkung erfolgte, so blieb nur die dritte Möglichkeit, und der Körper musste das Paranitroecetophenon sein, womit auch das sonstige Verhalten übereinstimmte. Leider ist das Paranitroacetophenon früher nicht dargestellt worden, indem bei der Nitrirung des Acetophenons hauptsächlich das Metaderviat entsteht, so dass ein Vergleichen unmöglich war.

Um constatiren zu können, ob der Körper sich auch wirklich wie ein Acetophenon verhält, wurde die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor darauf näher studirt.

Bekanntlich entstehen aus dem Acetophenon beim Behandeln mit $P Cl_5$ zwei Substanzen, das Dichloraethylbenzol und hauptsächlich ein Monochlorstyrol.

In Analogie mit den übrigen Derivaten der Paranitrozimmtsäure konnte man nicht erwarten, das Paranitrodichloraethylbenzol zu erhalten, weil die Nitrogruppe in der Parastellung des Benzolkerns unzweifelhaft einen abstossenden Einfluss auf negative Substituenden der Seitenkette ausübt.

Es gelang auch nicht trotz der grössten Vorsicht die Reaction in der ersten Phase zu unterbrechen.

Die Einwirkung verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 (NO_2) . CO - CH_3 + PbI_5 = C_6 H_4 (NO_2) - C Cl_2 - CH_3 + P O Cl_3.$$

Das gebildete Paranitrodichloraethylbenzol zersetzte sich sogleich in Monochlorstyrol und Salzsäure.

$$C_6 H_4 (NO_2) - C Cl_2 - CH_3 = C_6 H_4 (NO_2) - C Cl - CH_3 + H Cl.$$

Bei der Einwirkung wurde folgendermassen verfahren.

Das Paranitroacetophenon mit etwas mehr wie die berechnete Menge $P Cl_5$ gemischt wurde in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade erwärmt. Schon bei 70° fängt die Einwirkung an, die Masse schmolz zusammen und Ströme von Salzsäuregas entwichen.

Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das gebildete Phosphoroxychlorid mittelst eines Luftstromes auf dem Wasserbade abdestillirt.

Die erhaltene Masse erstarrte nur theilweise, der Haupttheil, der wahrscheinlich aus einer Phosphorsäureverbindung bestand, blieb flüssig.

Um das Monochlorstyrol aus dem Gemische zu separiren, wurde das Ganze mit Wasserdampf destillirt, wodurch das Chlorstyrol überging und der schmierige Theil zurückblieb.

Das überdestillirte Chlorstyrol wurde jetzt getrocknet und mit kaltem Ligroin behandelt, worin es leicht löslich ist, während etwas unverändertes Paranitroacetophenon ungelöst blieb.

Aus dem Ligroin krystallisirte das Chlorstyrol in concentrisch gruppirten feinen Nadeln von hellgelber Farbe, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol ganz rein erhalten wurden.

Das reine Paranitromonochlorstyrol schmilzt bei 63 — 64°.

0,1664 gr gaben 0,1265 gr Ag Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NO_2) - C Cl - CH_2$
19,25% Cl	19,34% Cl

Wegen der geringen Quantität, die mir zur Verfügung stand, war es nicht möglich, eine vollständige Analyse auszuführen.

Das Paranitromonochlorstyrol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, nur schwerlöslich in Wasser.

Paraamidoacetophenon.

Erwärmt man ein Gemisch von Paranitroacetophenon, metallischem Zinn und Salzsäure, so findet

eine heftige Reaction statt, wodurch die Flüssigkeit sich zum Sieden erhitzt und alles Paranitroacetophenon in Lösung geht.

Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz des Paraamidoacetophenons in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure aus. Leitet man in die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zinn ausgefällt ist und dampft die abfiltrirte Lösung ein, so krystallisirt das salzsaure Paraamidoacetophenon in langen feinen Nadeln aus.

Natronlauge fällt aus der Lösung des Salzes die freie Base in glänzenden Blättchen aus. Das Paraamidoacetophenon zeigt eine eminente Krystallisationsfähigkeit. Aus siedendem Wasser, worin es leicht löslich ist, schiesst es beim Erkalten in langen, fächerförmigen Krystallen an, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

I. 0,1804 gr gaben 0,4685 gr CO_2
— — 0,1105 gr H_2O
II. 0,2184 gr gaben 0,5670 gr CO_2
— — 0,1353 gr H_2O

Gefunden		Berechnet für $C_6H_4 - CO - CH_3$ NH_2
I.	II.	
C = 70,83%	C = 70,81%	C = 71,11%
H = 6,80%	H = 6,88%	H = 6,66%.

Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz, das in kleinen, feinen, gelben Nadeln krystallisirt.

Bei 100° getrocknet verlor es nicht an Gewicht, erwies sich also als krystallwasserfrei.

0,2489 gr gaben 0,0720 gr Pt.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4(NH_2) - CO - CH_3 H Cl)_2 Pt Cl_4$
28,93% Pt	28,91% Pt.

Zuletzt versuchte ich aus dem Paraamidoacetophenon mittelst der Diazoverbindung das Acetophenon zu gewinnen. Das schwefelsaure Paraamidoacetophenon wurde in gekühltem Alkohol suspendirt und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis das Salz sich aufgelöst hatte. Die gebildete Diazoverbindung wurde jetzt mit siedendem Alkohol zersetzt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt.

Es ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses, stickstofffreies Oel über, das den charakteristischen Geruch des Acetophenons im höchsten Grade besass. Jedoch schien die Reaction nicht so glatt verlaufen zu sein, wie erwünscht war, denn beim Destilliren des entwässerten Oels war kein constanter Siedepunkt zu erhalten. Es waren auch höher siedende Bestandtheile beigemischt.

Wegen der kleinen Menge des Oels, das ich erhalten hatte, etwa 2 gr, war nicht daran zu denken, das Acetophenon auszufractioniren.